

LAMINATE AND PRODUCTION THEREOF

Patent number: JP9099518
Publication date: 1997-04-15
Inventor: SHIOTANI AKINORI; YAMAGUCHI HIROAKI; WASHIO KATSUTOSHI; AOKI FUMIO
Applicant: UBE INDUSTRIES
Classification:
- international: **B32B7/12; B32B15/08; B32B15/088; B32B27/34; B32B7/12; B32B15/08; B32B27/34; (IPC1-7): B32B15/08; B32B7/12; B32B27/34**
- european:
Application number: JP19960138551 19960531
Priority number(s): JP19960138551 19960531; JP19950196538 19950801

Report a data error here

Abstract of JP9099518

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a metal foil laminate by strongly bonding metal foil to a highly rigid base polyimide film being a multilayered polyimide film produced under a relaxed condition.
SOLUTION: A soln. of polyimide or polyamic obtained by sealing the diamine terminals of 2,3,3',4'-biphenylcarboxylic dianhydride and 1,2-bis(4-aminophenoxy) benzenediamine by excessive tetracarboxylic dianhydride or dicarboxylic anhydride is laminated to the single surface or both surfaces of a base polyimide film composed of biphenyltetracarboxylic dianhydride/paraphenylenediamine type polyimide and imidated and dried to obtain a multilayered polyimide film. This film and metal foil is bonded by a hot-melt method to obtain a metal foil laminate.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

D-1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-99518

(43) 公開日 平成9年(1997)4月15日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08			B 3 2 B 15/08	R J
7/12			7/12	
27/34			27/34	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平8-138551	(71) 出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(22) 出願日	平成8年(1996)5月31日	(72) 発明者	塩谷 陽則 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平7-196538	(72) 発明者	山口 裕章 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内
(32) 優先日	平7(1995)8月1日	(72) 発明者	鷲尾 勝利 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社高分子研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体およびその製法

(57) 【要約】

【目的】 緩和な条件で製造される多層ポリイミドフィルム、これによって高剛性の基体ポリイミドフィルムに金属箔が強固に接着した金属箔積層体およびその製法を提供することである。

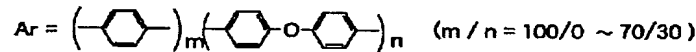
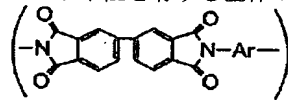
【構成】 ビフェニルテトラカルボン酸二無水物-パラフェニレンジアミン系ポリイミドからなる基体ポリイミドフィルムの片面または両面に、半硬化以前の状態で、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンジアミンとを、テトラカルボン酸二無水物を過剰に、あるいはジカルボン酸無水物でジアミン末端を封止して得られるポリイミドあるいはポリアミックの溶液を積層、イミド化、乾燥して多層ポリイミドフィルムを得る、また金属箔とのホットメルト法により金属箔積層体を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式のイミド単位を有する基体ポリイミド*

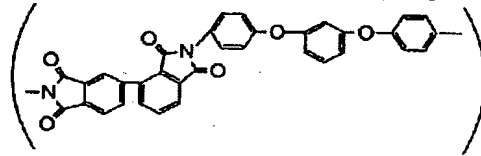
*ミド(X)層の片面または両面に、

【化1】

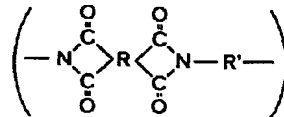


下記のイミド単位 (A) および (B) からなり、

※ ※ 【化2】



(A)



(B)

〔式 (B) において、R, R' はそれぞれ4価および2価の芳香族基または脂肪族基を表す。〕

(A) が80~100モル%、(B) が20~0モル%であって、このポリマー末端がテトラカルボン酸無水物残基であるか、またはアミン末端をジカルボン酸無水物で封止したポリイミド(Y)層を積層した多層フィルムであって、前記基体ポリイミド(X)層が半硬化以前の状態で積層した後加熱して乾燥およびイミド化して得られる多層ポリイミドフィルムに、前記ポリイミド(Y)層を介して金属箔をホットメルト法により張り合わせることを特徴とする金属箔積層体の製法。

【請求項2】 基体ポリイミド(X)層が半硬化以前の状態でその片面または両面にポリイミド(Y)を与えるポリアミック酸あるいはポリイミドの溶液を積層して多層フィルムとした後、ポリイミド(Y)のガラス転移温度以上で劣化温度以下の温度まで加熱して、乾燥およびイミド化する工程と、多層フィルムのポリイミド(Y)★

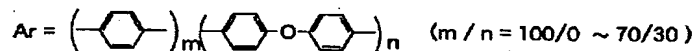
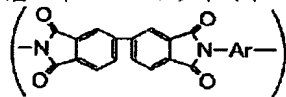
20★面に金属箔を重ね合わせ、280~330℃の温度、1~100kgf/cm²の圧力、1秒~30分加熱、加圧して張り合わせる工程とを含む請求項1記載の製法。

【請求項3】 多層ポリイミドフィルムの基体ポリイミド(X)層の厚さが15~150μmであって、全体の厚さの70%以上であり、ポリイミド(Y)層の厚さが2~10μmである請求項1記載の製法。

【請求項4】 多層ポリイミドフィルムが基体ポリイミド(X)を与えるポリアミック酸の溶液と、ポリイミド(Y)を与えるポリアミック酸あるいはポリイミドの溶液とを共押出法によって積層した後、ポリイミド(Y)のガラス転移温度以上で劣化温度以下の温度まで加熱して、乾燥およびイミド化して得られるものである請求項1記載の製法。

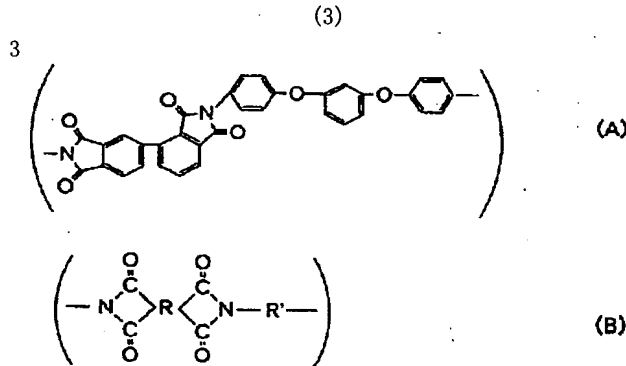
【請求項5】 下記式のイミド単位を有する基体ポリイミド(X)層の片面または両面に、

【化3】



下記のイミド単位 (A) および (B) からなり、

【化4】



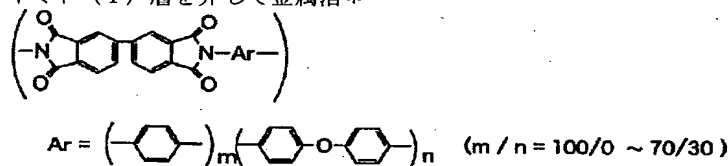
〔式 (B) において、R、R' はそれぞれ 4 価および 2 価の芳香族基または脂肪族基を表す。〕

(A) が 80~100 モル%、(B) が 20~0 モル% であって、このポリマー末端がテトラカルボン酸無水物残基であるか、またはアミン末端をジカルボン酸無水物で封止したポリイミド (Y) 層を積層した多層ポリイミドフィルムに、前記ポリイミド (Y) 層を介して金属箔*

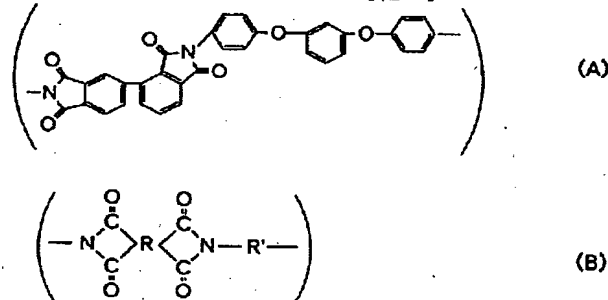
* が IPC-TM- (2.4.9) の 90° 剥離法に従って測定した剥離強度が 1.0 kgf/cm 以上で積層されていることを特徴とする金属箔積層体。

【請求項 6】 下記式のイミド単位を有する基体ポリイミド (X) 層の片面または両面に、

【化 5】



下記のイミド単位 (A) および (B) からなり、 ※ ※ 【化 6】



〔式 (B) において、R、R' はそれぞれ 4 価および 2 価の芳香族基または脂肪族基を表す。〕

(A) が 80~100 モル%、(B) が 20~0 モル% であって、このポリマー末端がテトラカルボン酸無水物残基であるか、またはアミン末端をジカルボン酸無水物で封止したポリイミド (Y) を積層した多層フィルムであって、
基体ポリイミド (X) 層が半硬化以前の状態でその片面または両面にポリイミド (Y) を与えるポリアミック酸あるいはポリイミドの溶液を積層した後、加熱して乾燥およびイミド化してなることを特徴とする多層ポリイミドフィルム。

【請求項 7】 請求項 6 において、乾燥およびイミド化をポリイミド (Y) のガラス転移温度以上で劣化温度以下の温度まで加熱してなる請求項 7 記載の多層ポリイミドフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、積層体およびその製法に関するものであり、特に高剛性、高耐熱性、低熱線膨張性のビフェニルテトラカルボン酸二無水物-パラフェニレンジアミン系ポリイミドからなる基体ポリイミド層の片面または両面に金属箔が特定のポリイミド層を介して強固に接着した金属箔積層体、その製法およびそれに使用する積層体である多層ポリイミドフィルムに関するものである。

【0002】

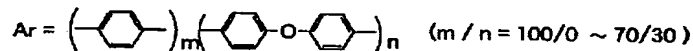
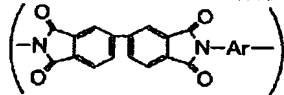
【従来の技術】 カメラ、パソコン、液晶ディスプレイなどの電子機器類への用途として芳香族ポリイミドは広く使用されている。芳香族ポリイミドをフレキシブルプリント板 (FPC) やテープ・オートメーティッド・ボンディング (TAB) などの基板材料として使用するため

には、エポキシ樹脂などの接着剤を用いて銅箔を張り合わせる方法が採用されている。

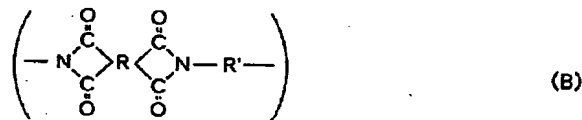
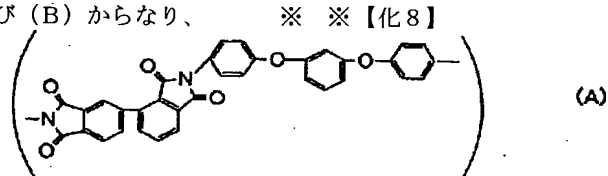
【0003】芳香族ポリイミドは耐熱性、機械的強度、電気的特性などが優れているが、接着剤の耐熱性等が劣るため、本来のポリイミドの特性を損なうことが指摘されている。このような問題を解決するために、接着剤を使用しないでポリイミドフィルムに銅を電気メッキしたり、銅箔にボリアミック酸溶液を塗布し、乾燥、イミド化したり、熱可塑性のポリイミドを熱圧着させたオールポリイミド基材も開発されている。

【0004】また、ポリイミドフィルムと金属箔との間にポリイミド接着剤をサンドイッチ状に接合させたポリイミドラミネートおよびその製法が知られている（米国特許第4543295号）。しかし、このポリイミドラミネートおよびその製法は、ポリイミドフィルムと金属箔との剥離強度が小さいという問題がある。

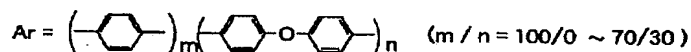
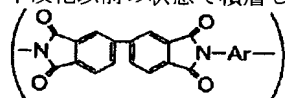
【0005】さらに、多層の芳香族ポリイミドフィルムと金属箔とを熱圧着する方法が知られている（特開平4*



下記のイミド単位 (A) および (B) からなり、



〔式 (B) において、R, R' はそれぞれ4価および2価の芳香族または脂肪族基を表す。〕 (A) が80~100モル%、(B) が20~0モル%であって、このポリマー末端がテトラカルボン酸無水物残基であるか、またはアミン末端をジカルボン酸無水物で封止したポリイミド (Y) を積層した多層フィルムであって、前記基体ポリイミド (X) 層が半硬化以前の状態で積層した後★



下記のイミド単位 (A) および (B) からなり、

*-33847号、特開平4-33848号)。しかし、この方法では熱圧着に比較的高温、高圧を必要とする。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、特定のポリイミドを使用することによって、比較的緩和な条件で製造できる多層ポリイミドフィルムを提供し、この多層ポリイミドフィルムによって、比較的緩和な条件で高剛性、高耐熱性、低熱線膨張性のビフェニルテトラカルボン酸二無水物-パラフェニレンジアミン系ポリイミドからなる基体ポリイミド層を含む多層ポリイミドフィルムに金属箔が大きな剥離強度で積層した金属箔積層体およびその製法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、この発明は、下記式のイミド単位を有する基体ポリイミド (X) 層の片面または両面に、

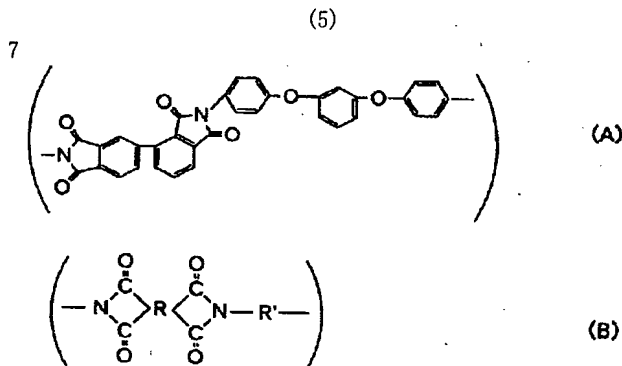
【化7】

★乾燥およびイミド化して得られる多層ポリイミドフィルムに、前記ポリイミド (Y) 層を介して金属箔をホットメルト法により張り合わせることを特徴とする金属箔積層体の製法に関するものである。

【0008】また、この発明は、下記式のイミド単位を有する基体ポリイミド (X) 層の片面または両面に、

【化9】

【化10】

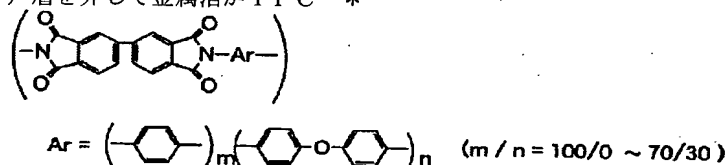


〔式(B)において、R、R'はそれぞれ4価および2価の芳香族基または脂肪族基を表す。〕

(A)が80~100モル%、(B)が20~0モル%であって、このポリマー末端がテトラカルボン酸無水物残基であるか、またはアミン末端をジカルボン酸無水物で封止したポリイミド(Y)を積層した多層フィルムに、前記ポリイミド(Y)層を介して金属箔がIPC-*

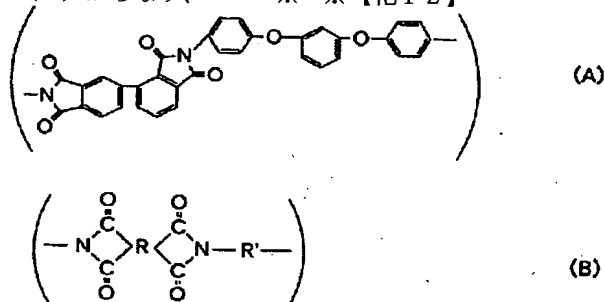
*TM-(2.4.9)の90°剥離法に従って測定した剥離強度が1.0kgf/cm以上で積層されていることを特徴とする金属箔積層体に関するものである。

【0009】また、この発明は、下記式のイミド単位を有する基体ポリイミド(X)層の片面または両面に、
【化11】



下記のイミド単位(A)および(B)からなり、

※ ※ 【化12】



〔式(B)において、R、R'はそれぞれ4価および2価の芳香族基または脂肪族基を表す。〕

(A)が80~100モル%、(B)が20~0モル%であって、このポリマー末端がテトラカルボン酸無水物残基であるか、またはアミン末端をジカルボン酸無水物で封止したポリイミド(Y)を積層した多層フィルムであって、基体ポリイミド(X)層が半硬化以前の状態でその片面または両面にポリイミド(Y)を与えるポリアミック酸あるいはポリイミドの溶液を積層した後、乾燥およびイミド化してなることを特徴とする多層ポリイミドフィルムに関するものである。

【0010】この発明における基体ポリイミド(X)は、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下単にs-BPDAと略記することもある。)とパラフェニレンジアミン(以下単にPPDと略記することもある。)と場合によりさらに4,4'-ジ

アミノジフェニルエーテル(以下単にDADEと略記することもある。)とから製造される。PPD/DADE(モル比)は100/0~70/30であることが必要である。基体ポリイミド(X)の合成は、最終的に各成分の割合が前記範囲内であればランダム重合、ブロック重合、あるいはあらかじめ2種類のポリアミック酸を合成しておき両ポリアミック酸溶液を混合後反応条件下で混合する、いずれの方法によっても達成される。各成分の割合を前記範囲内にするによって、得られる基体ポリイミド(X)層の特性、特に熱変形温度が優れ、最終的に得られるフレキシブルな多層ポリイミドフィルム積層体が優れた耐熱性、機械的物性、電気的物性を示す。

【0011】前記各成分を使用し、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物の略等モル量を、有機溶媒中で反応させてポリアミック酸の溶液(均一な溶液状態が保た

れていれば一部がイミド化されていてもよい)とし、該ポリアミック酸の溶液からフィルム化・イミド化・乾燥することによって製造することができる。前記ポリイミド(X)の物性を損なわない種類と量の他の芳香族テトラカルボン酸二無水物、例えばピロメリット酸二無水物等、芳香族ジアミン、例えば4,4'-ジアミノジフェニルメタン等を使用してもよい。

【0012】この発明におけるポリイミド(Y)は、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(以下単に、TPE-Rと略記することもある)と、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下単に、a-BPDAと略記することもある)成分と、場合により他のテトラカルボン酸二無水物およびジアミン成分とを使用し、テトラカルボン酸二無水物を過剰の条件下、もしくはジカルボン酸無水物でジアミン末端を封止する条件下で有機溶媒中で反応させてポリアミック酸の溶液(均一な溶液状態が保たれていれば一部がイミド化されていてもよい)とし、該ポリアミック酸の溶液からフィルム化・イミド化・乾燥することによって製造することができる。

【0013】前記のポリイミド(Y)は、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンと、さらに場合により他のテトラカルボン酸二無水物および他のジアミンとを、有機溶媒中、約100℃以下、特に20~60℃の温度で反応させてポリアミック酸の溶液とし、このポリアミック酸の溶液をドープ液として使用し、そのドープ液の薄膜を形成し、その薄膜から溶媒を蒸発させ除去すると共にポリアミック酸をイミド環化することにより製造することができる。

【0014】また、前述のようにして製造したポリアミック酸の溶液を150~250℃に加熱するか、またはイミド化剤を添加して150℃以下、特に15~50℃の温度で反応させて、イミド環化した後溶媒を蒸発させる、もしくは貧溶媒中に析出させて粉末とした後、該粉末を有機溶液に溶解してフィルム化・乾燥するいずれの方法によってもポリイミド(Y)を製造することができる。

【0015】この発明でポリイミド(Y)に使用することができるテトラカルボン酸二無水物としては、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が最も好ましいが、その20モル%以下、好ましくは10モル%以下が他の芳香族テトラカルボン酸二無水物(前記式中、R基を含むテトラカルボン酸二無水物)、例えば、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフ

エニル)スルホン二無水物あるいは2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物など、好適には3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物によって置き換えられてもよい。

【0016】この発明でポリイミド(Y)に使用することができるジアミンとしては、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンが最も好ましいが、好ましくはその20モル%以下、特に10モル%以下が他のジアミン(前記式中R'基を含むジアミン)、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルスルホン、4,4'-ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルスルフィド、4,4'-ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルメタン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルフィド、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルメタン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンなどの複数のベンゼン環を有する柔軟な芳香族ジアミン、1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカンなどの脂肪族ジアミン、キシレンジアミンなどのジアミンによって置き換えられてもよい。複数のベンゼン環を有する柔軟な芳香族ジアミンの使用割合は全ジアミンに対して20モル%以下、特に10モル%以下であることが好ましい。また、脂肪族ジアミンの使用割合は全ジアミンに対して20モル%以下であることが好ましい。この割合を越すとポリイミド(Y)の耐熱性が低下する。

【0017】この発明においてポリイミド(Y)のアミン末端を封止するためのジカルボン酸無水物としては、無水フタル酸およびその置換体、ヘキサヒドロ無水フタル酸およびその置換体、無水コハク酸およびその置換体などが挙げられる。特に、無水フタル酸が好適に挙げられる。

【0018】この発明におけるポリイミド(Y)を得るためには、前記の有機溶媒中、ジアミン(アミノ基のモル数として)の使用量が酸無水物の全モル数(テトラ酸二無水物とジカルボン酸無水物の酸無水物基としての総モルとして)に対する比として、好ましくは0.92~1.0、特に0.98~1.0、そのなかでも特に0.99~1.0であり、ジカルボン酸無水物の使用量がテ

トラカルボン酸二無水物の酸無水物基モル量に対する比として、好ましくは0.05以下、特に0.0001~0.02であるような割合の各成分を反応させることが好ましい。

【0019】前記のジアミンおよびジカルボン酸無水物の使用割合が前記の範囲外であると、得られるポリアミック酸、従ってポリイミド(Y)の分子量が小さく、フィルムの強度および剥離強度の低下をもたらす。また、特にジアミン成分過剰の条件では、ポリアミック酸の環化イミド化あるいは溶媒の除去の際に劣化などを生じ、フィルムの物性低下および剥離強度の低下をもたらす。これらのゲル化を制限する目的でリン系安定剤、例えば亜リン酸トリフェニル、リン酸トリフェニル等をポリアミック酸重合時に固形分(ポリマー)濃度に対して0.01~1%の範囲で添加することができる。

【0020】前記のポリアミック酸製造に使用する有機溶媒は、ポリイミド(X)およびポリイミド(Y)のいずれに対しても、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリアミド、N-メチルカプロラクタム、クレゾール類などが挙げられる。これらの有機溶媒は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0021】この発明における多層ポリイミドフィルムの製造においては、例えば上記のようにして基体ポリイミド(X)のポリアミック酸溶液(透明粘調な溶液)を調製し、これをガラス板、ステンレス鏡面、ベルト面等の支持体面上に流延塗布し、100~200℃で半硬化状態またはそれ以前の乾燥状態とする。200℃を越えた高い温度で流延フィルムを処理すると、多層ポリイミドフィルムの製造において、接着性の低下などの欠陥を来す。この発明において、半硬化状態またはそれ以前の状態とは、加熱および/または化学イミド化によって一部ゲル化した自己支持性の状態にあるか、またはその直前の段階で自己支持性を有する状態を意味する。

【0022】この発明において、好適には基体ポリイミド(X)を与えるポリアミック酸の溶液と、ポリイミド(Y)を与えるポリアミック酸の溶液あるいはポリイミドの溶液とから、例えば特開平4-33847号公報に記載の共押出法によって2層あるいは3層に積層した後、乾燥およびイミド化して多層ポリイミドフィルムを得ることができる。この発明においてポリイミド(X)の半硬化以前の状態で、該層の片面または両面に、ポリイミド(Y)を与えるポリアミック酸の溶液あるいはポリイミド溶液を積層して多層フィルム状物を形成し、ポリイミド(Y)のガラス転移温度(T_g)以上で劣化が生じる温度以下の温度、好適には350℃以下の温度、特に好適には270~350℃の温度(表面温度計で測定した表面温度)まで加熱して(好適にはこの温度で1

~60分間加熱して)イミド化、乾燥して多層ポリイミドフィルムを製造することができる。

【0023】この発明の金属箔積層体は、ホットメルト法により、多層ポリイミドフィルムのポリイミド(Y)層の片面あるいは両面に、金属箔を重ね合わせ、好適には280~330℃の温度、1~100kgf/cm²の圧力、1秒~30分間加熱・加圧して製造することができる。また、この発明の金属箔積層体は、前記の条件で多層ポリイミドフィルムと金属箔とを熱ロールを使用する連続的なホットメルト法により製造することもできる。

【0024】この発明において、基体ポリイミド(X)のフィルム(層)の厚さは15~150μmであることが好ましい。15μm未満では作成した多層ポリイミドフィルムの機械的強度、寸法安定性に問題が生じる。また150μmより厚くなると溶媒の除去、イミド化に難点が生じる。また、この発明において、柔軟なポリイミド(Y)層の厚さは2~10μmが好ましい。2μm未満では接着性能が低下し、10μmを超えても使用可能であるがとくに効果はなく、むしろ金属箔積層体の耐熱性が低下する。基体ポリイミド(X)のフィルム(層)の厚さは全体の多層フィルムの70%以上であることが好ましい。この割合より小さいと作成した多層フィルムの機械的強度、寸法安定性などの問題が発生する。

【0025】この発明において使用する金属箔としては、銅、アルミニウム、金、合金の箔など各種金属箔が挙げられるが、好適には圧延銅、電解銅などがあげられる。金属箔の厚さは特に制限はないが、10~60μmが好ましい。

【0026】この発明においては、ポリイミド(X)とポリイミド(Y)との特定の組合せを選択することによって、比較的低温度でキュアを行うことができるため、ポリイミド(Y)の劣化を来すことなく、多層ポリイミドフィルムのイミド化、乾燥を完了させることができ、しかも接着強度の大きい金属箔積層体を得るのである。

【0027】

【実施例】以下、この発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明する。

【0028】基体ポリイミド(X)製造用ドーブの合成例1

攪拌機、窒素導入管および還流管を備えた300mlガラス製反応容器に、N-メチル-2-ピロリドン160gを加え、攪拌および窒素流通下、パラフェニレンジアミン(PPD)10.81g(0.1000モル)を添加し、50℃に保温し完全に溶解させた。この溶液に3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)29.258g(0.09945)を発熱に注意しながら徐々に添加し、添加終了後50℃を保ったまま3時間反応を続けた。得られたポリ

アミック酸溶液は褐色粘調液体であり、25℃における溶液粘度は約3000ポイズであった。この溶液（ドープ）をX-1と称する。

【0029】基体ポリイミド（X）製造用ドープの合成例2

攪拌機、窒素導入管および還流管を備えた300mlガラス製反応容器に、N、N-ジメチルアセトアミド（DMAc）166gを加え、攪拌および窒素流通下PPD 9.192g（0.08500モル）および4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（DADE）3.003g（0.01500モル）を添加し、50℃で完全に溶解させた。この溶液にs-BPDA 29.258g（0.09945）を発熱に注意しながら徐々に添加し、添加終了後50℃を保ったまま3時間反応を続けた。得られたポリアミック酸溶液は褐色粘調液体であり、25℃における溶液粘度は約3000ポイズであった。この溶液をX-2と称する。

【0030】ポリイミド（Y）製造用ドープの合成-1
攪拌機、温度計、窒素導入管および還流管付分留管を備えた500mlのガラス製反応容器に、N-メチル-2-ピロリドン195gを加え、攪拌および窒素流通下、1,3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン（TPE-R）29.234g（0.1000モル）およびトリフェニルホスフェート59mgを加え、25℃にて完全に溶解させた。この溶液に2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（a-BPDA）29.273g（0.0995モル）および無水フタル酸0.1481g（0.001000モル）を発熱に注意しながら徐々に添加し、添加終了後25℃にて1時間反応を続けた。このポリアミック酸溶液にトルエンを20ml加えるとともに、反応温度を190℃に昇温し、生成する水をトルエンと共に留去しながら5時間反応し、黄赤色粘調ポリイミド溶液を得た。25℃における溶液粘度は約500ポイズであった。この溶液をY-1と称する。

【0031】ポリイミド（Y）製造用ドープの合成-2
攪拌機、温度計、窒素導入管および還流管付分留管を備えた500mlのガラス製反応容器に、N、N-ジメチルアセトアミド235gを加え、攪拌および窒素流通下、1,3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン（TPE-R）29.234g（0.1000モル）およびトリフェニルホスフェート59mgを加え、25℃にて完全に溶解させた。この溶液に2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（a-BPDA）29.273g（0.0995モル）および無水フタル酸0.1481g（0.001000モル）を発熱に注意しながら徐々に添加し、添加終了後25℃にて5時間反応を継続し、淡黄褐色粘調なポリアミック酸溶液

を得た。25℃における溶液粘度は約2000ポイズであった。この溶液をY-2と称する。

【0032】接着ポリイミド（Y）製造用ドープの合成-3

攪拌機、温度計、窒素導入管および還流管付分留管を備えた500mlのガラス製反応容器に、N、N-ジメチルアセトアミド269gを加え、攪拌および窒素流通下、1,3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン（TPE-R）29.234g（0.1000モル）およびトリフェニルホスフェート59mgを加え、25℃にて完全に溶解させた。この溶液に2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（a-BPDA）29.71g（0.101モル）を発熱に注意しながら徐々に添加し、添加終了後25℃にて4時間反応を継続し、淡褐色透明粘調なポリアミック酸溶液を得た。25℃における溶液粘度は約2000ポイズであった。この溶液をY-3と称する。

【0033】実施例1

ガラス板上にアプリケーターを用いてドープX-1を塗布し、120℃にて15分間乾燥してフィルムを得た。この被（皮）膜上にさらにアプリケーターを用いてドープY-1を塗布し、120℃にて15分間乾燥した。この膜厚は6.5μm（熱処理後5μm）であった。この2層被膜を一旦冷却し、ガラス面から剥離し、ステンレス製の金枠に固定し、200℃で30分、300℃で30分の熱処理を行い、X-1/Y-1の2層ポリイミドフィルム（25μm/5μm、全厚み30μm）を得た。300℃に保った熱プレスを用い、電解銅箔（厚み35μm）を上記2層ポリイミドフィルムのポリイミド（Y-1）側で重ね合わせ、5分間予熱後、30kgf/cm²の圧力で1分間プレスを行い、銅箔積層板を得た。得られた積層板はほとんど反りの見られないものであった。この積層板について、未処理の90°剥離強度、銅を1mmごとのラインアンドスペースにエッチングした後の90°剥離強度、280℃の半田に1分間浸漬した後（半田処理）の外観および90°剥離強度の各項目について評価し、評価結果を表1に示す。剥離はすべて銅とポリイミドとの界面で生じていた。

【0034】実施例2～6

表1に示した基体ポリイミド（X）用ドープおよびポリイミド（Y）用ドープの組合せで、実施例1と同様に2層ポリイミドフィルムを製造し、これらの各フィルムについて電解銅箔と張り合わせたところ、いずれも反りはほとんど見られなかった。各評価項目についての評価結果をまとめて表1に示す。剥離はすべて銅とポリイミドとの界面で生じていた。

【0035】

【表1】

実施例	ポリイミドの種類 ガラス転移温度 (℃)	90° 剥離強度 (kgf/cm)			半田処理 後の外観
		未処理	エッチング 処理	半田処理	
1	X-1 Y-1 (a) (250)	2.1	2.1	2.0	良好
2	X-1 Y-2 (a) (250)	2.0	2.0	1.9	良好
3	X-2 Y-1 (a) (250)	2.1	2.1	2.0	良好
4	X-2 Y-1 (a) (250)	1.9	1.9	1.9	良好
5	X-1 Y-3 (a) (250)	2.1	2.1	2.0	良好
6	X-2 Y-3 (a) (250)	2.0	2.0	2.0	良好

a : 室温-350℃の間で観測されなかった。

【0036】比較例1

ポリイミドフィルム（宇部興産製、ユービレックスS、25μm）にアプリケーションを用いてドーブY-2を塗布し、120℃で15分、200℃で30分、300℃で30分熱処理した。この膜厚は5μmであり、2層ポリイミドの全厚みは30μmであった。このフィルムについて、実施例1と同様に電解銅箔と張り合わせた。得られた金属箔積層体は、未処理の90°剥離強度が0.5kgf/cmで、実用的なレベルの剥離強度がなかった。また剥離はポリイミドフィルム（ユービレックスS）とポリイミド（Y）との界面で生じていた。

【0037】実施例7

ガラス板上にアプリケーションを用いてドーブY-1を塗布し、120℃にて15分間乾燥してフィルムを得た。この上にさらにアプリケーションを用いてドーブX-1を塗布し、120℃にて15分間乾燥した。この自己支持性の2層皮膜の上にさらにアプリケーションを用いてドー

ブY-1を塗布し、120℃にて15分間乾燥した。得られた3層の皮膜を一旦冷却し、ガラス面から剥離し、ステンレス製の金型に固定し、200℃で30分、300℃で30分熱処理を行い、Y-1/X-1/Y-1の3層ポリイミドフィルム（5μm/25μm/5μm）を得た。このフィルムの両面に電解銅箔を重ねて実施例1と同じ条件で熱圧着し、5層の銅箔積層板を作製した。評価結果を表2に示す。

【0038】実施例8～12

表2に示した基体ポリイミド（X）用ドーブおよびポリイミド（Y）用ドーブの組合せで、実施例7と同様に3層ポリイミドフィルムを製造した。これらのフィルムの両面に電解銅箔を重ねて実施例7と同じ条件で熱圧着し、5層の銅箔積層板を作製した。評価結果を表2に示す。

【0039】

【表2】

実施例	ポリイミドの種類	90° 剥離強度 (kgf/cm)			半田処理後の外観
		未処理	エッチング処理	半田処理	
7	Y-1/X-1/Y-1	2.1	2.1	2.0	良好
8	Y-2/X-1/Y-2	2.0	2.0	1.9	良好
9	Y-1/X-2/Y-1	2.1	2.1	2.0	良好
10	Y-2/X-2/Y-2	1.9	1.9	1.9	良好
11	Y-3/X-1/Y-3	2.1	2.1	2.0	良好
12	Y-3/X-2/Y-3	2.0	2.0	2.0	良好

【0040】実施例 13

基体ポリイミド (X) 製造用ドーブの合成例 2 に準じて、s-BPDA/PPD-DADE (85/15) を DMAc 中で重合し、ポリマー濃度 18 重量%、溶液粘度 1500 ポイズのポリアミック酸溶液を調製した。ポリイミド (Y) 製造用ドーブの合成例 2 に準じて、a-BPDA/TPE-R を DMAc 中で重合し、ポリマー濃度 22 重量%、溶液粘度 1500 ポイズのポリアミック酸溶液を調製した。

【0041】特開平 4-33847 号公報に記載の方法で、前記ポリアミック酸溶液を 3 層押出ダイスを使用して平滑な金属製支持体上に流延し、140℃の熱風で連続的に乾燥し、固化フィルムを形成した。この固化フィルムを支持体から剥離した後加熱炉で 200℃から 320℃まで徐々に昇温して溶媒の除去、イミド化を行い長尺状 3 層押出フィルムを製造した。次いで、特開平 4-33847 号公報に記載の方法で、このフィルムの両面に電解銅箔 (35 μm 厚) を熱ロール温度 320℃、ロール圧力 24 kg/cm、ラミネート速度 0.5 m/分

の条件で熱ラミネートし、長尺状金属箔積層体を得た。

【0042】このフィルムの両面に電解銅箔 (厚さ 35 μm) を重ねて実施例 7 と同じ条件で熱圧着して金属箔積層体を得た。この金属箔積層体の評価結果は、未処理で 1.9 kgf/cm、エッチング処理後で 1.9 kgf/cm、半田処理後で 1.9 kgf/cm の各 90° 剥離強度、半田処理後の外観：良好の結果であった。

【0043】実施例 14~16

種々のキュア温度で、表 3 に示す種類の多層ポリイミドフィルムを製造した。得られた 3 層あるいは 2 層ポリイミドフィルムの物性、および実施例 13 と同様にして作製した長尺状銅箔積層体の 90° 剥離強度測定結果を表 3 に示す。また、各多層ポリイミドフィルムについて、プレッシャー・クッカーテスト (120℃、2 気圧、20 時間) を行った。結果をまとめて表 4 に示す。いずれもテスト後の物性に実質的に変化は認められなかった。

【0044】

【表 3】

実施例	ポリイミドの種類	キュア温度 (℃)	フィルム物性 (PCT前)			積層体の 90° 剥離強度 (kgf/cm)
			弾性率 Kg/mm ²	破断強度 Kg/mm ²	伸び (%)	
13	Y-2/X-2/Y-2	320	476/504	25.5/24.6	39/36	1.9
14	Y-2/X-2/Y-2	330	527/519	26.2/25.5	38/37	2.0
15	Y-2/X-2/Y-2	340	494/505	26.4/26.4	37/37	2.1
16	Y-2/X-2	330	572/568	29.8/29.9	33/34	1.9

MD面の値/TD面の値

【0045】

【表4】

実施例	ポリイミドの種類	キュア温度 (℃)	フィルム物性 (PCT後)		
			弾性率 Kg/mm ²	破断強度 Kg/mm ²	伸び (%)
13	Y-2/X-2/Y-2	320	507/498	25.7/24.7	37/38
14	Y-2/X-2/Y-2	330	488/505	25.9/26.4	38/39
15	Y-2/X-2/Y-2	340	495/495	26.9/27.5	39/41
16	Y-2/X-2	330	541/558	27.9/29.2	31/33

MD面の値/TD面の値

*

20* 【0046】

【発明の効果】この発明によれば、比較的緩和な条件で高剛性、高耐熱性、低熱線膨張性のビフェニルテトラカルボン酸二無水物-パラフェニレンジアミン系ポリイミドからなる基体ポリイミド層と柔軟な熱融着性ポリイミドが大きな剥離強度で積層した多層ポリイミドフィルムを製造することができる。

【0047】この発明の金属箔積層体は、揮発分の含有率が少なく熱的に変化の少ない安定な性能を有しており、未処理の剥離強度、エッチング処理後の剥離強度、半田処理後の剥離強度のいずれも大きい。

【0048】この発明の多層ポリイミドフィルムは、プレッシャー・クッカーテスト後の物性が変化せず、高耐熱性のポリイミドと熱融着性ポリイミドが大きな剥離強度で積層している。

フロントページの続き

(72)発明者 青木 文雄
千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1 宇部興
産株式会社高分子研究所内、